

UNIVERSITE DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1907-1908.

N° 14.

SUR QUELQUES DÉRIVÉS
DE
L'ACIDE STÉARIQUE

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris

(PHARMACIE)

Présentée et soutenue le Juillet 1908

PAR

ÉMILE GUEUX

Pharmacien de Première classe, à Rennes

JURY : { MM. BOUCHARDAT, Président ;
 BOURQUELOT, Professeur ;
 DELÉPINE, Agrégé.

IMPRIMERIE OBERTHUR, RENNES

1908

SUR QUELQUES DÉRIVÉS

DE

L'ACIDE STÉARIQUE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1907-1908.

N° 14.

SUR QUELQUES DÉRIVÉS
DE
L'ACIDE STÉARIQUE

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris

(PHARMACIE)

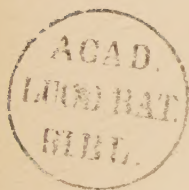
Présentée et soutenue le Juillet 1908

PAR

ÉMILE GUEUX

Pharmacien de Première classe, à Rennes

JURY : { MM. BOUCHARDAT, Président ;
 BOURQUELOT, Professeur ;
 DELÉPINE, Agrégé.



IM PRIMERIE OBERTHUR, RENNES

1908

PERSONNEL DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. GUIGNARD, Directeur, Membre de l'Institut, O. *, Q I.
BOUCHARDAT, Assesseur, *, Q I.
E. MUSSON, Secrétaire, Q I.

PROFESSEURS

MM. BOUCHARDAT, *, Q I.....	Hydrologie et minéralogie.
GUIGNARD, Membre de l'Institut, O. *, Q I.....	Botanique générale.
VILLIERS-MORIAME, Q I.....	Chimie analytique.
BOURQUELOT, *, Q I.....	Pharmacie galénique.
GAUTIER, *, Q I.....	Chimie minérale.
RADAIS, Q I.....	Cryptogamie.
BEHAL, *, Q I.....	Chimie organique.
PERROT, Q I.....	Matière médicale.
COUTIERE, Q I.....	Zoologie.
BERTHELOT, Q I.....	Physique.
GRIMBERT, Q I.....	Chimie biologique.
MOUREU, *, Q I.....	Pharmacie chimique.
LEBEAU, Q I.....	Toxicologie.

Professeurs honoraires :

MM. MARCHAND, Q I; JUNGFLEISCH, *, Q I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. GUERBET, Q I.		MM. GUERIN, Q I.
DELEPINE, Q I.		GUEGUEN, Q I.
TASSILLY, Q I.		LUTZ, Q I.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, Q I.....	Chimie générale.
COUSIN, Q A.....	Chimie analytique.
PELTRISOT, Q A.....	Micrographie.
MOURLOT, Q A.....	Physique.
BARTHELAT, Q I.....	Microbiologie.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. VALEUR, Q A.

Bibliothécaire : M. DORVEAUX, Q I.

A
MES PARENTS

A

MONSIEUR JUNGFLEISCH

PROFESSEUR AU COLLÈGE DE FRANCE

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

Témoignage de profonde reconnaissance
et de respectueux attachement.

INTRODUCTION

L'étude chimique des corps gras naturels était restée très incomplète jusqu'au commencement du siècle dernier. A cette époque on considérait les corps gras comme formés d'une substance appelée *adipocire* et d'une *huile très soluble dans l'alcool* ⁽¹⁾. L'adipocire était la matière concrète de toute graisse et de certains corps d'origine animale. On la retirait aussi bien du suif et de la cire que du blanc de baleine et de la cholestérine. Quant à l'huile soluble dans l'alcool, c'était la glycérine qui était regardée par quelques alchimistes comme une matière gommeuse particulière à certaines huiles.

Grâce aux mémorables travaux entrepris par Chevreul, de 1813 à 1823, ces notions fort vagues sur la constitution des graisses animales ou végétales devinrent plus précises. Ce chimiste réussit à isoler les principaux acides gras, étudia leurs propriétés et leurs sels, et arrive à cette conclusion que « lors de la saponification il y a de l'eau fixée dans les acides gras et dans la glycérine ⁽²⁾ ».

Quelques années plus tard, M. Berthelot ⁽³⁾ établit d'une façon indiscutable la constitution des corps gras et leur fonction chimique. Ce savant assimile la glycérine aux alcools et démontre que les corps gras neutres sont des éthers de

(1) Braconnot, *Ann. de Chim.*, t. XCIII, page 225.

(2) Chevreul, *Recherches sur les corps gras d'origine animale*, 1823.

(3) Berthelot, *Chimie fondée sur la synthèse*, t. II, page 12.

la glycérine; il parvient en outre à reproduire synthétiquement la plupart des corps gras naturels.

Dès lors, la voie était toute tracée pour l'étude chimique des diverses matières grasses végétales ou animales. Cependant l'étude des acides gras à molécules élevées allait être entravée par une difficulté d'ordre pratique à propos de leur purification. Il est facile de s'en rendre compte.

Les matières naturelles d'où l'on extrait ces acides possèdent des caractères communs qui les font reconnaître à première vue (aspect, fusibilité, insolubilité dans l'eau, solubilité dans l'éther et les carbures liquides) mais qui ne permettent pas de les distinguer nettement les unes des autres. Ces corps ne sont-ils pas d'ailleurs élaborés dans l'organisme par le même processus biochimique ? Dès lors les acides retirés de ces corps de même apparence et de même origine ont des propriétés si voisines que pendant longtemps il a été difficile de différencier deux termes consécutifs des acides de la série des alcools saturés. Ajoutons de plus que cette ressemblance facilite la fa'sification de ces produits. De sorte que certains acides décrits comme simples ont été ensuite reconnus formés de mélanges en proportions variables d'acides stéarique palmitique ou autres, tellement les modes de séparation de ces corps étaient peu précis.

L'acide stéarique est de tous ces acides celui dont le mode de purification est le plus pénible, aussi a-t-il été moins étudié que ses homologues inférieurs.

Dans ce mémoire nous avons eu pour but de trouver un procédé de purification de l'acide stéarique susceptible de s'appliquer à d'assez grande quantité de matière et de faire connaître quelques dérivés de la série octodécylique normale préparés à partir d'un corps pur.

Nous nous proposons d'exposer dans l'ordre suivant les résultats obtenus :

- 1° Obtention et purification de l'acide stéarique, ou octodécylique;
- 2° Vérification de la méthode de purification;
- 3° Chlorure de stéaryle et son action sur les toluidines;
- 4° Amide et nitrile octodécylique;
- 5° Amine octodécylique primaire. — Sels et dérivés;
- 6° Alcool octodécylique. — Ether et dérivés;
- 7° Conclusions.

L'objet de ce travail nous a été fourni par M. le professeur Jungfleisch. Il a été exécuté dans son laboratoire de l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris, sous sa bienveillante direction. Nous sommes heureux de lui exprimer ici nos remerciements pour les conseils éclairés qu'il a toujours bien voulu nous donner et de lui témoigner notre très vive gratitude et notre respectueux attachement.

Qu'il nous soit permis aussi de prier M. le professeur Bouchardat de bien vouloir agréer l'expression de notre profonde reconnaissance pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant la présidence de notre thèse.

CHAPITRE PREMIER

Obtention et Purification de l'Acide Stéarique.

Le point de départ de nos recherches est l'acide stéarique. Cet acide peut être pris dans le commerce ou bien obtenu, dans le laboratoire, par saponification des graisses animales ou végétales. Dans l'un ou l'autre cas, il est nécessaire de le purifier car il est souillé de matières étrangères et en particulier d'homologues inférieurs.

Les premiers essais de purification ont été effectués sur des échantillons commerciaux d'origines différentes, et aussi sur un acide obtenu par la fusion d'une bougie. La distillation dans le vide et la cristallisation fractionnée furent tout d'abord employées, mais ces méthodes ne donnent que de mauvais rendements.

Par exemple : 500 grammes d'un acide commercial fondant à 64° soumis à une première distillation fractionnée dans le vide ne nous a fourni que 18 grammes d'acide stéarique exempt d'impuretés. Le résidu distillé plusieurs fois ne permet guère une récolte plus abondante. De plus, il n'est pas très facile de fractionner exactement un produit qui distille à $+ 232^{\circ}$ sous une pression de 15 millimètres.

Par cristallisation dans la benzine, dans le sulfure de carbone, dans l'alcool fort ou à différentes concentrations, il nous a paru difficile, après bien des opérations, d'obtenir

ainsi de l'acide plus pur que celui fondant à 68°, c'est-à-dire contenant environ 8 % d'impuretés.

Heintz a déjà signalé l'insuccès de ces traitements, aussi avons-nous recherché si par d'autres méthodes une purification plus complète pouvait être obtenue. Ces méthodes sont basées sur la formation de sels insolubles. Les principales sont dues aux savants chimistes : Berthelot et Heintz.

Une opération faite dans les conditions qu'indique Heintz (1), c'est-à-dire en précipitant à l'état de stéarate de plomb un poids d'acide stéarique égal à un trentième du poids des acides gras totaux, nous a donné les résultats suivants :

Matière première fondant à 67°5.

	Point de fusion de l'acide obtenu.
1 ^{re} précipitation	68°5
2 ^e —	68°
3 ^e —	68°
4 ^e —	67°5
5 ^e —	67°
6 ^e —	67°

Dans ces conditions, en admettant que l'on puisse trouver de l'acide commercial fondant à 67°5, on ne pourrait donc utiliser que les trois premières précipitations, qui représentent un dixième de l'acide mis en œuvre. Puisque ces trois portions sont les seules qui aient un point de fusion plus élevé que celui de l'acide dont on est parti. Cet acide, fondant à 68°-68°5, n'est pas pur, il devrait donc être soumis à des précipitations du même genre : le rendement serait alors des plus réduits.

(1) Heintz, *Annal. Poggendorff*, t. LXXXVII, page 21.

Par précipitation à l'état de stéarate de magnésium ou de baryum, les résultats sont identiques aux précédents. D'ailleurs, cette méthode est longue, pénible, dispendieuse et applicable seulement à de petites quantités de matière.

Le procédé de M. Berthelot ⁽¹⁾ est fondé sur la production du stéarate acide de potassium. On transforme d'abord l'acide en sel de potassium neutre par de la lessive de potasse, à la manière ordinaire. Puis on dissout ce sel dans une grande quantité d'eau, 20 fois environ. L'eau ainsi en excès décompose le sel neutre selon la réaction suivante :



Le sel acide mis en liberté est insoluble dans le volume d'eau indiqué. Il suffit de le recueillir sur un filtre, de le décomposer par un acide et de le faire cristalliser plusieurs fois dans de l'alcool.

Ce mode de préparation de l'acide stéarique pur, dont s'est servi Berthelot dans ses savantes conclusions sur la constitution des graisses, exige des opérations nombreuses et fort lentes. Ainsi pour 50 grammes d'acide stéarique, il faut employer 200 grammes de lessive de potasse diluée et 4 litres d'eau distillée. La cristallisation du stéarate acide de potassium demande 36 à 48 heures, elle permet d'en recueillir 15 grammes, ce qui donne 12 grammes d'acide pur. Le corps obtenu a un point de fusion plus élevé de 3° que le point de fusion de l'acide commercial. Avec deux traitements nous avons eu de l'acide pur fondant à 69°5; malheureusement le rendement est faible, il est d'environ 1/16 soit 6 %.

Si l'on compare ces expériences avec les travaux effectués

(1) Berthelot et Péan de Saint-Gilles, *Annales de Pharm. et Chimie*, série 3, t. LXV, page 397.

par Berthelot et Heintz on s'aperçoit que ces chimistes ont obtenu des rendements bien supérieurs en acide pur et cependant ils partaient souvent d'acide commercial à point de fusion moins élevé. Nous pouvons donc dire que les essais effectués par ces différents procédés de purification nous ont montré que l'acide commercial n'est pas formé exclusivement du mélange des acides stéariques et palmitiques. Sans cela nous eussions sans doute obtenu comme Heintz dès la première cristallisation de l'acide pur fondant à 69°5.

Des graisses diverses et peut-être aussi des huiles végétales doivent probablement servir dans l'industrie à la préparation de l'acide stéarique. Aussi devant ces difficultés nous avons résolu de préparer l'acide stéarique, afin de le purifier ensuite.

Préparation de l'Acide stéarique.

Cet acide peut être préparé en partant soit des graisses, soit des huiles.

Hell et Sadowski (1) l'ont retiré par saponification de l'huile de « *Bassia Latifolia* ». Les acides gras mis en liberté sont soumis à la distillation sous pression réduite et après trois fractionnements, on recueille ce qui passe à 270°-290° sous 15 millimètres. Cette portion fondant à 65° renferme environ 80 % d'acide stéarique. Les auteurs ont montré que la méthode de Heintz appliqué à ce produit est avantageuse puisqu'en répétant deux fois la précipitation par l'acétate de baryum on obtient de l'acide stéarique fondant à 69°2.

Malgré ces bons résultats nous avons craint de ne pas trou-

(1) Hell et Sadowski, *Deutsch. Chem. Gesell*, t. XXIV, page 2388.

ver de l'huile de *Bassia latifolia* d'origine certaine et nous avons préféré avoir recours à la graisse de mouton dont nous avons pu contrôler la provenance.

Le suif de mouton employé est vendu sous le qualificatif commercial de « Suif pressé de mouton ». Il est obtenu de la façon suivante : Les graisses de mouton sont d'abord chauffées pour séparer les matières grasses des cellules qui les contiennent, puis filtrées sur des toiles pour retenir les débris des cellules. Le suif écoulé est alors pressé à froid afin d'éliminer les graisses les plus fusibles qui servent à la fabrication de la margarine. Le résidu est le suif pressé : tel quel, il fond à 41°.

La saponification de ce corps est difficile à réaliser complètement par la lessive de soude ou de potasse à moins d'opérer sous pression; au contraire, elle se fait facilement par la potasse en solution alcoolique.

Dans un ballon d'un litre et demi environ, muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit 500 grammes de suif pressé, 160 grammes de potasse en morceaux et 400 centimètres cubes d'alcool à 95°. Le tout est chauffée au bain-marie. Peu à peu la masse se fluidifie et par agitation la potasse se dissout. On laisse la température s'élever jusqu'à ce que l'alcool entre en ébullition; cette ébullition est maintenue pendant 1 heure et demie. Ce temps est largement suffisant pour assurer une saponification complète. L'excès d'alcool étant alors distillé, on récupère de cette manière 300 à 320 cc. d'alcool : la perte est donc de 1/4 à 1/5°. Le contenu du ballon est versé dans 3 litres 1/2 environ d'eau bouillante. Cette solution formée par du stéarate de potassium et de la potasse en excès est filtrée en utilisant un appareil à filtration chaude, puis additionnée de 250 centimètres cubes d'acide chlorhydrique

commercial. Aussitôt l'acide stéarique mis en liberté surnage. Il est recueilli sur un tamis à mailles fines, lavé sous un courant d'eau froide et enfin chauffé avec de l'eau dans une capsule.

L'acide fond, se rassemble à la surface et se concrète, par refroidissement, en un gâteau solide.

L'acide ainsi retiré de la graisse de mouton est blanc, légèrement jaunâtre; son odeur est à peine perceptible si la saponification a été complète; son point de fusion est 48°.

Purification de l'Acide stéarique.

La purification que nous avons fait subir à l'acide retiré du suif pressé est basée sur le principe de la cristallisation fractionnée. Elle peut se faire méthodiquement : ses résultats ont été contrôlés par le procédé rigoureux de Heintz.

Pour rendre plus clair l'exposé de nos opérations, nous désignerons par des lettres majuscules et minuscules les différentes fractions obtenues.

Les résidus du 1^{er} fractionnement sont les acides **A**, **B**, **C**, **D**, etc.

Le fractionnement de l'acide **A** donnera les acides **Aa**, **Ab**, **Ac**, etc.

L'acide **Aa** fournira les acides **Aaa**, **Aab**, **Aac**, etc.

De même, les fractionnements de l'acide **B** seront les acides **Ba**, **Bb**, **Bc**, et ainsi de suite pour toutes les autres portions.

Voici le mode opératoire qui nous a donné le meilleur rendement : le solvant étant de l'alcool à 95°.

90 grammes d'acide stéarique impur sont dissous à chaud

dans 1500 cc. d'alcool; on porte à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, pendant une demi-heure, en présence de noir animal. On filtre la solution encore chaude, puis on la refroidit sous un courant d'eau froide en agitant constamment. L'acide ainsi soumis à la cristallisation troublée pendant 45 minutes est recueilli sur un entonnoir et essoré à la trompe. Son poids est ordinairement de 14 grammes; privé d'alcool, il fond à 66°. C'est l'acide **A**.

Il reste donc 76 grammes d'acide impur dans 1500 cc. d'alcool. Par distillation, on enlève 500 cc. d'alcool et après refroidissement le liquide laisse déposer de nouveaux cristaux qui sont recueillis comme précédemment. On retire de cette opération 12 grammes d'acide **B** fondant à 61°.

La solution alcoolique restante est soumise à une nouvelle distillation et l'on récupère 300 cc. d'alcool. La cristallisation troublée donne 12 grammes d'acide **C** fondant à 57°.

Une 4^e opération permet, après distillation de 300 cc. d'alcool, la récolte de 8 grammes d'acide **D** qui fond à 54°.

Si l'on continue encore la cristallisation dans les mêmes conditions, on obtient successivement 11 grammes d'acide **E** fondant à 53° et 10 grammes d'acide **F** fondant à 51°. Le résidu est formé de 23 grammes d'acide dont le point de fusion est 50°.

Sur toutes les fractions ainsi obtenues nous avons recommencé le même traitement en maintenant toujours les mêmes proportions d'acide et d'alcool.

Le fractionnement de 90 grammes d'acide **A** fondant à 66° donne immédiatement 18 grammes d'acide **Aa** fondant à 69°. La cristallisation, après élimination de 500 cc. d'alcool, donne 15 grammes d'acide **Ab** fondant à 69°. Les opérations suivantes fournissent 15 grammes d'acide **Ac** dont le point

de fusion est 68°, puis 12 grammes d'acide **Ad** fondant à 67°.

Enfin le résidu donne des acides qui ont des points de fusion inférieurs à 66°. Ils contiennent donc une proportion moindre d'acide stéarique chimiquement pur, que l'acide **A** d'où l'on est parti. Ces acides ont donc été rejetés.

L'acide **B**, puis les acides **C, D, E** sont soumis au même traitement et fournissent les acides **Ba, Bb, Ca, Cb**, etc.

Puis la purification s'est faite sur le troisième échelon.

Comme il serait fastidieux et même inutile de pousser trop loin le fractionnement, nous avons limité nos opérations en suivant les règles suivantes :

1° Est considéré comme pur l'acide fondant à 69°5;

2° N'est pas utilisé l'acide dont le point de fusion est inférieur à celui de l'acide que l'on fractionne.

La première de ces règles sera vérifiée plus loin; la seconde est empirique puisque les portions ainsi éliminées contiennent de l'acide stéarique pur. Cependant comme cette proportion est assez faible, il est préférable d'avoir un rendement un peu inférieur et de le compenser par une économie de temps.

Les essais nombreux que nous avons fait nous ont amené à faire les tableaux suivants qui résument nos opérations et qui permettent de se rendre compte des rendements afin d'établir des conclusions assez précises.

Les quantités d'alcool à 95° mises en œuvre sont respectivement :

Pour la 1 ^{re} cristallisation.....	de 1500 cc.
— 2 ^e —	de 1000 cc.
— 3 ^e —	de 700 cc.
— 4 ^e —	de 500 cc.
— 5 ^e —	de 300 cc.

TABLEAU I

90 gr. d'acide (provenant de la saponification du suif pressé)
et fondant à 48° donnent :

14	grammes d'acide	A	fondant à.....	66°5.
12	—	B	—	61°5.
12	—	C	—	57°.
18	—	D	—	54°5.
11	—	E	—	53°.
10	—	F	—	51°.
23	—	G	—	50°.

TABLEAU II

90 gr. d'acide **A** fondant à 66°5 donnent :

18	grammes d'acide	Aa	fondant à.....	69°5.
15	—	Ab	—	69°.
15	—	Ac	—	68°.
12	—	Ad	—	67°.

Le résidu qui serait l'acide **Ae** est rejeté car son point de fusion étant 66° est inférieur à l'acide **A** dont on est parti.

TABLEAU III

90 gr. d'acide **B** fondant à 61°5 donnent :

17	grammes d'acide	Ba	fondant à.....	69°.
14	—	Bb	—	66°.
14	—	Bc	—	63°.
12	—	Bd	—	61°.
33	—	de résidu	—	59°.

TABLEAU IV

90 gr. d'acide **C** fondant à 57° donnent :

15 grammes d'acide	Ca	fondant à.....	67°.
13 — —	Cb		63°.
12 — —	Cd		59°.

TABLEAU V

90 gr. d'acide **D** fondant à 54°5 donnent :

15 grammes d'acide	Da	fondant à.....	64°.
14 — —	Db		59°.
12 — —	Dc		56°.

TABLEAU VI

L'acide **E** fondant à 53° donne :

L'acide	Ea	fondant à.....	62°5.
—	Eb		58°.

TABLEAU VII

L'acide **F** fondant à 51° donne :

L'acide	Fa	fondant à.....	62°.
—	Fb		57°.

Pour le fractionnement opéré sur le deuxième échelon, les quantités d'alcool à 95° employées sont les suivantes :

Pour la 1 ^{re}	précipitation.....	400 cc.
— 2 ^e	—	250 cc.
— 3 ^e	—	100 cc.

TABLEAU VIII

40 gr. d'acide **Ab** fondant à 69° donnent :

16 grammes d'acide	Aba	fondant à.....	69°5.
8 —	— Abb	—	69°5.
Résidu	— Abc	—	69°.

TABLEAU IX

40 gr. d'acide **Ac** fondant à 68° donnent :

14 grammes d'acide	Aca	fondant à.....	69°5.
10 —	— Acb	—	68°5.
Résidu	— Acc	—	68°.

TABLEAU X

40 gr. d'acide **Ad** fondant à 67° donnent :

14 grammes d'acide	Ada	fondant à.....	69°.
9 —	— Adb	—	68°.
Résidu	— Adc	—	67°.

TABLEAU XI

40 gr. d'acide **Ba** fondant à 69° donnent :

16 grammes d'acide	Baa	fondant à.....	69°5.
9 —	— Bab	—	69°5.
Résidu	— Bac	—	69°.

TABLEAU XII

40 gr. d'acide **Bb** fondant à 66° donnent :

12 grammes d'acide	Bba	fondant à.....	69°.
8 —	— Bbb	—	67°5.
8 —	— Bbc	—	66°.
Résidu	— Bbd	—	65°.

TABLEAU XIII

40 gr. d'acide **Bc** fondant à 63° donnent :

13 grammes d'acide Bca fondant à.....	67°.
10 — — — Bcb —	64°.
Résidu — — Bcc —	62°.

TABLEAU XIV

40 gr. d'acide **Ca** fondant à 67° donnent :

12 grammes d'acide Caa fondant à.....	69°.
10 — — — Cab —	68°.
Résidu — — Cac —	66°5.

TABLEAU XV

40 gr. d'acide **Cb** fondant à 63° donnent :

14 grammes d'acide Cba fondant à.....	67°.
12 — — — Cbb —	63°.
Résidu — — Cbc —	62°.

TABLEAU XVI

40 gr. d'acide **Da** fondant à 64° donnent :

11 grammes d'acide Daa fondant à.....	68°.
9 — — — Dab —	65°.
Résidu — — Dac —	63°.

TABLEAU XVII

40 gr. d'acide **Db** fondant à 59° donnent :

12 grammes d'acide Dba fondant à.....	65°.
11 — — — Dbb —	62°.
Résidu — — Dbc —	58°.

TABLEAU XVIII

40 gr. d'acide **Ea** fondant à 62°5 donnent :

11 grammes d'acide Eaa	fondant à.....	66°.
9 — — Eab	—	63°.
Résidu — Eac	—	60°.

TABLEAU XIX

40 gr. d'acide **Fa** fondant à 62° donnent :

12 grammes d'acide Faa	fondant à.....	64°.
9 — — Fab	—	62°.
Résidu — Fac	—	59°.

Par l'examen de ces tableaux nous avons été amené à faire la constatation suivante : *Après la deuxième cristallisation, les acides à même point de fusion sont sensiblement constitués par les mêmes mélanges.* En effet, ils donnent en mêmes proportions des acides fondant à la même température.

Cette observation frappante pour les acides **Ab** et **Ba** (voir tableaux VIII et XI) est facile à vérifier.

Prenons par exemple les acides **Ad**, **Bb** et **Ca** qui fondent respectivement à 67°, 66° et 67°. Tous trois donnent des acides à points de fusion identiques : 69°, puis 68°, enfin 67°, et à peu près en même quantité : d'abord 14, 15 et 12 grammes, puis 9, 8 et 10 grammes, enfin 17, 17 et 18 grammes.

De même les acides **Bc**, **Cb**, **Ea**, fondant respectivement à 63°, 63°, 62°5, donnent les quantités 13, 14, 11 grammes d'acide fondant à 67°. 67°, 66°, puis 10, 12, 9 grammes d'acide fondant à 64°, 63°, 63°, enfin les résidus fondent à 62°, 63°, 60°.

Cette règle ainsi vérifiée nous a permis dans la suite

d'éviter des manipulations longues, en nous faisant réunir, sans distinction d'origine, tous les acides à même point de fusion, pourvu qu'ils aient été précipités deux fois.

Une autre simplification des opérations nous a été fournie par le calcul des rendements. Ce calcul est des plus facile. Prenons comme exemple l'acide **A**. Il nous donne en acide pur :

$$\begin{array}{llll}
 \text{A la 1}^{\text{re}} \text{ précipitation.....} & \frac{14}{90} \times \frac{18}{90} = & 3,1 \%. \\
 \text{— 2}^{\text{o}} \quad \text{—} \quad \dots & \frac{14}{90} \times \frac{15}{90} \times \frac{16}{40} = & 1,1 \%. \\
 \text{— 3}^{\text{o}} \quad \text{—} \quad \dots & \frac{14}{90} \times \frac{15}{90} \times \frac{8}{40} = & 0,6 \%. \\
 \text{— 4}^{\text{o}} \quad \text{—} \quad \dots & \frac{14}{90} \times \frac{15}{90} \times \frac{14}{40} = & 0,94 \%. \\
 \text{— 5}^{\text{o}} \quad \text{—} \quad \dots & \frac{14}{90} \times \frac{15}{90} \times \frac{14}{90} = & 0,94 \%.
 \end{array}$$

soit un total de 6,7 % d'acide pur.

De la même façon on trouve que l'acide **B** fournit environ 1,9 % d'acide pur, les acides **C** et **D** 1,2 et 1 %, et enfin les acides **E** et **F** des quantités inférieures à 1 %.

Il en résulte que l'on ne peut retirer l'acide pur avec avantage que des produits **A**, **B**, **C** et **D**. La cristallisation des produits **E** et **F** ne donnant après 5 opérations que des résultats inférieurs à 1 centième de l'acide mis en œuvre.

Ce dernier fractionnement ne serait donc utile que si la matière première était très coûteuse ou très rare, et ce n'est pas le cas du suif pressé de mouton.

Nous pouvons même aller plus loin. Puisque la matière première est abondante, négligeons les acides **C** et **D**, à faibles rendements, et alors nous pourrions indiquer un procédé

rapide d'obtention d'acide exempt d'impuretés. Aussi proposons-nous pour la préparation en grande quantité d'acide stéarique pur, les opérations suivantes :

Obtention rapide d'Acide stéarique pur.

De l'acide de point de départ (1^{re} cristallisation de l'acide de suif pressé de mouton) on ne sépare que les produits **A** et **B**.

Avec l'acide **A** on fait d'abord 3 précipitations fractionnées. Le 1^{er} précipité acide **Aa** est pur; les deux autres précipités sont les acides **Ab** et **Ac**. Puis les deux premiers fractionnements de l'acide **Ab**, c'est-à-dire les acides **Aba** et **Abb** sont recueillis ainsi que le premier fractionnement de l'acide **Ac**, soit l'acide **Aca**.

Quant à l'acide **B**, trois opérations suffisent. La première donne l'acide **Ba**, les deux autres les acides **Baa** et **Bab**.

Pour toutes ces opérations on emploie les quantités d'alcool à 95° et d'acide fixées plus haut. Ces fractionnements sont au nombre de 10 seulement, et si nous répétons pour eux le calcul de rendement déjà expliqué, on remarque que l'on obtient un rendement de 7,5 % environ. Le résultat de ces opérations est la somme des acides **Aa** + **Aba** + **Abb** + **Aca** + **Baa** + **Bab**; le point de fusion de chacun d'entre eux est 69°5.

Nous allons montrer maintenant que ce traitement est rationnel et qu'il permet d'obtenir l'acide octodécylique normal parfaitement pur.

CHAPITRE II

Vérification de la Méthode de Purification.

Cette vérification toujours indispensable prend ici une importance particulière en raison des difficultés de l'obtention et des différentes contestations qui se sont élevées entre chimistes à propos de l'acide margarique.

Les différents expérimentateurs ne sont pas tous d'accord sur le point de fusion de l'acide stéarique pur. Chevreul ⁽¹⁾ dans ses premiers travaux le trouve égal à 68°, Heintz ⁽²⁾ à 69°2, Seytzer ⁽³⁾ à 71°, Hell ⁽⁴⁾ à 69°5, Berthelot ⁽⁵⁾ à 70°.

La vérification de la pureté de notre produit a été faite par la méthode de Heintz, elle nous a permis d'établir que notre mode de purification réalise bien la séparation des acides stéarique et palmitique, et de montrer que l'acide obtenu est exempt d'impuretés.

Avant d'entrer dans le détail des opérations, quelques mots sont indispensables sur le principe de cette méthode.

Heintz dissout les acides gras dans une quantité d'alcool suffisante pour que rien ne cristallise même à 0°. A la dissolution alcoolique et bouillante on ajoute une solution alcoo-

(1) Chevreul, *Recherches sur les acides gras*.

(2) Heintz, *Ann. Chimie et Pharmacie*, t. LXXXIV, page 297.

(3) Seytzer, *Bericht. d. Deutsch. Ch. Gesell.*, t. XX, page 325.

(4) Hell et Sadowsky, *Bull. Soc. Chimie*, t. VIII, page 324.

(5) Berthelot et Péan de Saint-Gilles, *Annales Chimie et Physique*, série 3, t. LXV, page 397.

lique et bouillante d'acétate de plomb (quelquefois d'acétate de magnésium ou de baryum) en quantité telle que la vingtième partie ou la trentième partie seulement des acides gras puisse se combiner à la base. S'il se forme un précipité à l'ébullition on le redissout en y ajoutant quelques gouttes d'acide acétique et on laisse refroidir. Par refroidissement les sels métalliques se déposent. Les premiers précipités de plomb renferment les acides les plus riches en carbone; les derniers ceux qui ont des poids atomiques moins élevés. Ces précipités sont recueillis, lavés à l'alcool bouillant et décomposés par un acide. Les acides gras ainsi mis en liberté sont lavés à l'eau chaude puis purifiés par cristallisation dans l'alcool. On peut considérer l'acide comme pur lorsque le point de fusion ne change pas après plusieurs cristallisations et surtout lorsque, par des précipitations successives à l'aide de l'acétate de plomb ou de baryum, on retire des acides qui ont tous le même point de fusion. Si ce résultat n'est pas atteint il faut de nouveau appliquer sur chaque fraction la méthode des précipitations partielles.

Tel est, dans ses grandes lignes, le principe de cette méthode de Heintz que nous allons appliquer.

Vérification de la régularité du fractionnement.

L'expérience a été faite sur l'acide **A**; nous reproduisons pour une plus facile compréhension le tableau qui le concerne.

90 gr. d'acide **A** fondant à 66°5 donnent :

18 gr. d'acide	Aa	fondant à.....	69°5
15 gr.	— Ab	—	69°
15 gr.	— Ac	—	68°
12 gr.	— Ad	—	67°

Dix grammes d'acide **A** sont dissous dans une quantité suffisante d'alcool à 95° pour que la dissolution s'effectue facilement à la température du laboratoire, soit environ 800 cc. La liqueur alcoolique portée à l'ébullition est précipitée par une solution alcoolique bouillante de 0 gr. 30 d'acétate de plomb; cette quantité de sel ajoutée correspond au vingtième du poids de l'acide employé. Au bout de 24 heures le précipité formé est séparé et lavé à l'alcool. On continue dans les eaux mères les précipitations partielles en ajoutant chaque fois 0 gr. 30 d'acétate de plomb. Chaque précipité de stéarate de plomb après de nombreux lavages à l'alcool est décomposé par l'acide acétique. L'acide gras insoluble ainsi mis en liberté est débarrassé de l'acide acétique en excès, puis on le fait cristalliser dans l'alcool. Sur les cristaux essorés et desséchés on vérifie le point de fusion.

Voici les résultats que nous avons obtenus :

		Point de fusion de l'acide isolé.
1 ^{re}	Précipitation	69°5
2 ^e	—	69°5
3 ^e	—	69°5
4 ^e	—	69°5
5 ^e	—	69°5
6 ^e	—	69°
7 ^e	—	69°
8 ^e	—	68°5
9 ^e	—	68°5
10 ^e	—	68°
11 ^e	—	68°
12 ^e	—	68°

Chaque précipitation correspondant à un vingtième de l'acide mis en œuvre, on obtient par ce procédé au stéarate de plomb 5/20^e, soit 1/4 d'acide à 69^e5. Par notre méthode de cristallisation, nous avons obtenu 18/90, soit 1/5 d'acide à 69^e5. Puisque la méthode de Heintz est rigoureuse, et puisque notre méthode ne permet d'isoler de l'acide qu'en proportion inférieure à celle de l'acide isolé par Heintz; il doit en résulter que l'acide obtenu par la méthode des cristallisations fractionnées devrait être pur. C'est ce que nous avons vérifié.

Vérification de la pureté de l'Acide.

L'expérience a été faite sur l'acide **Aa** dont nous venons de parler. Nous avons fait varier légèrement les conditions du fractionnement en effectuant la précipitation à l'aide de l'acétate de *Baryum*. L'acide a été mis en liberté en décomposant par l'acide sulfurique le stéarate alcalino-terreux formé.

Nous avons opéré sur 6 grammes d'acide **Aa** la précipitation partielle a été faite chaque fois par addition de 0 gr. 18 d'acétate de baryum. Toutes les précipitations, et il en a été fait **12**, ont donné de l'acide fondant à 69^e5, c'est dire que le point de fusion ne peut pas être plus élevé que cette température.

Une autre vérification a été faite en dosant la proportion de baryum dans chacun des précipités barytiques. Chacun des filtres contenant le stéarate de baryum a été séché puis, sur environ 0 gr. 20 de matière, on a dosé le baryum en ajoutant un excès d'acide sulfurique et le tout a été calciné au rouge.

Les résultats de ces analyses ont été les suivants :

		Trouvé	Calculé
1 ^{re}	Précipitation, Ba%.....	19,50	19,94
2 ^e	— — —	19,78	19,94
3 ^e	— — —	19,82	19,94
4 ^e	— — —	19,81	19,94

On voit donc par ces expériences que l'acide qui fond à 69°5 est toujours identique à lui-même : il est donc pur.

Caractères de l'Acide pur.

L'acide stéarique ou octodécylique normal saturé, ou octodécanoïque, cristallise facilement dans l'alcool, l'éther et les différents solvants organiques. Il est très soluble à chaud dans l'alcool fort, et très peu soluble à froid, 0,8 % environ. Sa solution alcoolique laisse déposer par refroidissement des paillettes blanches nacrées et très brillantes. Des cristaux plus volumineux sont obtenus par évaporation de ses solutions dans l'éther, l'éther de pétrole ou le sulfure de carbone. En dehors de ces corps, ses autres dissolvants sont le chloroforme, la benzine et le toluène. L'eau ou l'eau légèrement alcoolisée ne le dissout pas.

Il donne facilement des sels métalliques presque tous insolubles. Avec les alcalis il se combine facilement en liqueur alcoolique pour donner des sels neutres, et nous avons vu au sujet de la méthode de purification de Berthelot que les sels neutres ainsi formés sont décomposés par addition d'eau en stéarates acides.

Dosage de l'Acide stéarique.

Le dosage de l'acide stéarique a été effectué par la méthode acidimétrique ordinaire et par combustion.

Méthode acidimétrique. — Un poids voisin de 0 gr. 50 d'acide stéarique pur et sec est introduit dans un ballon contenant une grande quantité d'alcool à 95° neutre. Il faut sensiblement 300 cc. d'alcool pour que la solution soit limpide à la température du laboratoire. Dans cette solution alcoolique et froide on fait tomber goutte à goutte une liqueur alcaline titrée jusqu'à saturation; la phtaléine du phénol indique par sa coloration le terme de l'opération. La liqueur titrée employée a été de la potasse déci-normale.

Poids de la matière.....	0 gr. 5271	0 gr. 4906
Nombre de cc. de KOH $\frac{N}{10}$	18 cc. 3	17 cc. 1
K pour cent. {	Calculé	12,11
	Trouvé	11,97
		12,11
		11,99

Combustion. — Le dosage du carbone et de l'hydrogène dans l'acide stéarique a été effectué à l'aide de l'appareil de MM. P. Breteau et H. Leroux ⁽¹⁾. L'opération se fait très rapidement en 20 à 25 minutes. Le poids de la matière prélevé pour chaque opération a été voisin de 0 gr. 15 selon les indications des auteurs.

Poids de la matière.....	0 gr. 1521	0 gr. 1504
Poids de H ² O.....	0 gr. 1748	0 gr. 1756
Poids de CO ²	0 gr. 4231	0 gr. 4190
H % {	Trouvé	12,76
	Calculé	12,67
		12,96
		12,67
C % {	Trouvé	75,85
	Calculé	76,05
		75,96
		76,05

⁽¹⁾ P. Breteau et H. Leroux, *Journal Pharmacie et Chimie*, 1^{er} novembre 1907.

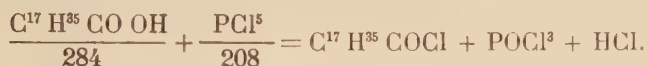
CHAPITRE III

Chlorure d'Acide. Toluidides stéariques.

Chlorure de Stéaryle : $C^{17}H^{35}COCl$.

Le chlorure acide a été préparé par la méthode ordinaire, c'est-à-dire en faisant réagir en proportions moléculaires le perchlorure de phosphore sur l'acide stéarique parfaitement desséché.

L'équation suivante exprime la réaction :



30 grammes d'acide stéarique pur, séchés avec soin et finement puvérisés, sont placés avec 22 grammes de perchlorure de phosphore dans un ballon à distillation d'une capacité de 400 cc. environ. A ce ballon est adapté un autre ballon tubulé plus petit qui communique avec une trompe à eau. Tout l'appareil est bien desséché, un tube contenant de la ponce sulfurique arrête l'humidité de la trompe.

A froid aucune réaction ne se produit tout d'abord, mais un léger échauffement suffit pour la provoquer; elle se manifeste par un dégagement de gaz chlorhydrique. L'opération se continue d'elle-même sans qu'il soit nécessaire de chauffer plus longtemps.

Lorsque la réaction commence à se ralentir, le ballon est porté au bain-marie pendant une vingtaine de minutes. On fait alors le vide dans l'appareil et l'oxychlorure de phosphore distille. Afin de débarrasser le produit d'un peu d'oxychlorure et surtout de perchlorure de phosphore restant (ce corps ayant été employé en léger excès) on porte pendant quelques minutes la masse à une température voisine de 150° en substituant au bain d'eau un bain de sable ou d'huile.

Le liquide restant dans le ballon et qui n'a pas distillé à $+150^{\circ}$ dans le vide est le chlorure de stéaryle. On le verse immédiatement dans un flacon bien sec où il se solidifie en une masse onctueuse blanche.

Le chlorure de stéaryle fond à $+23^{\circ}$. Il fume abondamment à l'air humide; on doit donc le conserver bien à l'abri de l'air. L'eau le décompose immédiatement et avec bruit en acide stéarique et acide chlorhydrique. Si on essaye de le distiller dans le vide, une partie passe à 212° sous une pression de 12 mm , mais une portion assez notable se décompose par pyrogénéation. Il se dissout sans altération dans la benzine ou le toluène anhydres.

Malgré l'identification de son point de fusion avec celui du chlorure de stéaryle isolé par Krafft et J. Bürger ⁽¹⁾, il nous a semblé utile de doser le chlore qu'il contient.

Dosage du Chlore.

1 gramme environ de chlorure de stéaryle est chauffé avec de l'eau distillée et de la potasse bien exempte de chlore. Après refroidissement la liqueur devenue limpide est acidulée par un léger excès d'acide azotique dilué. On filtre. L'acide

(1) Krafft et Bürger, *Deutsch. Chem. Gesell.*, t. XVII, page 1378.

gras resté sur le filtre est lavé avec soin d'abord à l'eau froide puis à l'eau bouillante. La liqueur filtrée qui contient la totalité de l'acide chlorhydrique est alors additionnée d'une solution d'azotate d'argent. Et le dosage est fait à la manière ordinaire.

1 gr. 012 de chlorure de stéaryle nous a donné, après incinération du filtre, 0 gr. 4623 de chlorure d'argent.

Cl %	{	trouvé	11,38
		calculé par $C^{17} H^{35} COCl$	11,73

Toluidides stéariques.

Le chlorure de l'acide octodécylique normal s'unit facilement avec toutes les amines pour donner des corps de la forme



La plupart des composés qu'il est susceptible de fournir avec les amines grasses ont été étudiés. Dans la série aromatique l'anilide stéarique a été seule décrite, c'est ce qui nous a conduit à observer l'action du chlorure de stéaryle sur les différentes toluidines afin de rechercher si, au moyen de ces combinaisons, il était facile de trouver un procédé qui différenciât nettement les 3 toluidines.



La réaction se fait facilement. 10 grammes de chlorure stéarique sont additionnés de 3 gr. 60 d'orthotoluidine. On chauffe le tout au bain de sable à 150° pendant un quart d'heure.

Le léger excès d'orthotoluidine est ainsi volatilisé à cette température. Le résidu légèrement coloré est purifié par dissolution et cristallisation dans l'alcool à 95°.

L'orthotoluidide stéarique est un corps blanc facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. La cristallisation dans la benzine donne de petites aiguilles très fines. Par refroidissement de sa solution dans l'alcool, on obtient des lamelles blanches.

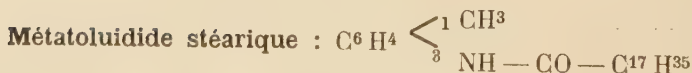
Le point de fusion est 82°. Ce corps est dissocié par la chaleur au delà de 180°.

ANALYSE. — Le dosage de l'azote a été fait par la méthode de Dumas.

Poids du corps.....	0 gr. 8224
Volume de l'azote obtenu.....	21 cc. 4
Température	15°
Pression atmosphérique.....	754 m/m
Poids de l'azote ramené à 0° et à 760 m/m.....	0,02611

Poids d'Azote pour cent :

Trouvé	Calculé
3,10	3,21



Ce corps est obtenu comme l'ortho en prenant les mêmes quantités de chlorure d'acide et de base, celle-ci étant la métatoluidine. La purification se fait par cristallisation lente dans le toluène qui est son meilleur dissolvant.

Il se présente en petits cristaux légèrement jaunâtres, se colorant facilement à la lumière. Le métatoluidide stéarique

fond à 87°; en outre, il se différencie de l'orthotoluidide par sa couleur, sa cristallisation difficile dans l'alcool qui ne le dissout que faiblement, et surtout par sa très grande solubilité dans le chloroforme. Cinq grammes de chloroforme dissolvent environ 1 gr. 60 de métatoluidide stéarique.

ANALYSE. — Le dosage de l'azote du métatoluidide a été effectué en le transformant en ammoniacque par la méthode de Kjeldahl. L'ammoniacque mise en liberté par la potasse a été neutralisé par une solution décimormale d'acide sulfurique. Le virage a été observé par l'hélianthine.

Poids du corps..... 1 gr. 2814

Centimètres cubes de $\text{SO}_4 \text{H}^2 \frac{\text{N}}{10}$ né-

cessaires au virage..... 16,1

Poids de l'azote correspondant..... 0,03932

Poids de l'Azote pour cent :

Trouvé	Calculé
3,07	3,21

Paratoluidide stéarique : $\text{C}^6 \text{H}^4 \begin{matrix} <^1 \text{CH}^3 \\ 4 \text{NH} \end{matrix} \text{— CO — C}^{17} \text{H}^{35}$.

Ce toluidide a été préparé comme les précédents. Toutefois la réaction demande plus de temps pour être complète. Aussi est-il nécessaire de chauffer le mélange de chlorure d'acide et de paratoluidine pendant 1 h. 1/2 au bain-marie et de terminer au bain de sable par un chauffage d'une demi-heure à la température de 150°.

Le paratoluidide octodécyclique est très facilement soluble dans le chloroforme et l'alcool amylique; il l'est peu dans

l'alcool éthylique. Par cristallisation dans l'éther il donne de petits cristaux blancs. Des paillettes nacrées sont obtenues par refroidissement de sa solution chaude dans la benzine et dans l'alcool à 60°, mais en petite quantité dans ce dernier solvant.

Son point de fusion est 93°.

Dosage de l'Azote (Procédé KJELDAHL)

Poids du corps..... 1 gr. 0172

Centimètres cubes de $\text{SO}^4\text{H}^2 \frac{\text{N}}{10}$ nécessaires au virage..... 13 cc. 3

Poids de l'azote correspondant..... 0,03054

Poids de l'Azote pour cent :

Trouvé	Calculé
3,14	3,21

COMPARAISON ENTRE LES TOLUIDIDES STÉARIQUES

1° Les points de fusion ne diffèrent pas sensiblement : 82° pour l'ortho, 87° pour la méta, 93° pour la para.

2° La couleur blanche pour les dérivés 1-2 et 1-4 est légèrement foncée pour le dérivé 1-3.

3° La préparation est identique quoique plus longue dans le cas de la paratoluidide.

4° Les différences entre les solubilités dans les liquides organiques sont de beaucoup les plus appréciables.

a. — Les toluidides stéariques sont tous insolubles dans l'eau.

b. — Dans l'alcool seul l'ortho est facilement soluble.

c. — Dans le chloroforme tous sont solubles; cependant la

solubilité du métatoluidide est de beaucoup supérieure à celle des 2 autres.

d. — Le toluène et l'éther les dissolvent à peu près en même quantité.

En résumé, l'orthotoluidide se distingue facilement des 2 autres toluidides par sa solubilité dans l'alcool. Et le métatoluidide se différencie des 2 autres par sa couleur et sa solubilité dans le chloroforme.

CHAPITRE IV

Amide et Nitrile stéarique.

Amide stéarique : $C^{17}H^{35} — CO — NH^2$.

L'amide octodécylique a été obtenu en faisant réagir le chlorure d'acide sur l'ammoniaque aqueuse concentrée suivant la méthode appliquée sur les acides gras par Krafft ⁽¹⁾.

Dans cette opération il est inutile de partir du chlorure d'acide pur. On ne sépare donc pas, comme dans la préparation du chlorure de stéaryle, par la distillation dans le vide, le chlorure stéarique de l'oxychlorure formé. Et ce mélange a de plus l'avantage d'éviter toute décomposition même partielle du chlorure acide, de sorte que la réaction sur l'ammoniaque est absolument complète. Nous avons même mis un excès de perchlorure de phosphore pour nous assurer de la totalité de la transformation.

50 grammes d'acide stéarique pur et 45 grammes de perchlorure de phosphore sont chauffés pendant une heure au bain de sable ou au bain d'huile à 120°. Le liquide encore chaud est versé de haut dans un grand excès d'ammoniaque aqueuse. On agite vivement et sans interruption. L'amide formé se sépare en gros flocons blancs. La réaction a lieu

(1) Krafft, *Bericht der Deutsch. Chem. Gesell.*, t. XV, page 1728.

avec un fort dégagement de chaleur et avec formation d'abondantes fumées blanches, phénomènes dus à l'action de l'oxy-chlorure de phosphore sur l'ammoniaque.

L'amide est débarrassé de l'ammoniaque en excès et de ses sels (chlorhydrates et phosphates) par de nombreux lavages à l'eau froide, puis à l'eau chaude. Isolé et séché, ce corps fond vers 77°; il est fort impur. Pour le purifier on le fait cristalliser dans l'alcool bouillant après contact avec le noir animal. Le point de fusion devient alors voisin de 96-97°. De nouvelles et nombreuses cristallisations dans ce même solvant permettent d'obtenir l'amide fondant à 107-108°.

Ce traitement, suivi par Krafft, Hoffmann⁽¹⁾ et Carlet⁽²⁾, est assez long. Il est préférable, pour purifier l'amide, de se baser sur sa facile solubilité dans l'alcool bouillant et sur son insolubilité dans l'éther.

Dans une solution alcoolique concentrée et chaude d'amide impur fondant à 77°, on verse un grand excès d'éther; il se forme immédiatement un précipité blanc grenu fondant à 107-108°. Un 2^e traitement donne l'amide tout à fait pur; de nouvelles cristallisations n'élèvent pas le point de fusion.

Le stéarylamide est un corps blanc nacré, cristallisant bien dans l'alcool et la benzine. Très soluble dans l'alcool bouillant, il l'est très peu à froid. Le sulfure de carbone et le chloroforme le dissolvent abondamment. Il est insoluble à chaud et à froid dans l'éther ordinaire. Son point de fusion est 108°.

Un contact prolongé dans l'eau bouillante le transforme partiellement en stéarate d'ammoniaque. Aussi ce corps, se formant lors de la préparation de l'amide, est-il sa principale impureté. Mais comme il est très facile de l'éliminer par le traitement à l'éther, sa présence, due à l'excès de POCl_3 ,

(1) Hoffmann, *Bericht d. Deutsch. Chem. Gesell.*, t. XVII, page 984.

(2) Carlet, *Jahr Bericht der Chem.*, année 1859, page 357.

n'offre aucun inconvénient et est préférable à la présence de l'acide gras que l'on trouve comme impureté dans les procédés de Hoffmann et Carlet et dont ces auteurs se débarrassent difficilement.

ANALYSE. — L'azote de l'amide stéarique a été dosé par la méthode de Dumas.

Poids de la matière.....	0 gr. 8541
Volume de l'azote.....	33 cc. 3
Température	17°
Pression atmosphérique.....	754 ^m / _m
Poids de l'azote ramené à 0° et à 760 ^m / _m .	0,04159

Poids de l'Azote pour cent :

Trouvé	Calculé pour $C^{17}H^{35}—CO—NH^2$
4,87	4,94

Nitrile : $C^{17}H^{35}—C \equiv N$.

Le stéaronitrile est obtenu par déshydratation de l'amide en présence d'anhydride phosphorique. Cette déshydratation ne se fait pas toujours dans des conditions satisfaisantes.

Les meilleurs rendements sont obtenus quand on opère de la façon suivante qui permet de recueillir 45 % de nitrile.

Dans un ballon à distillation dans le vide et d'une capacité de 300 cc. environ, on introduit 40 grammes d'anhydride phosphorique et 40 grammes d'amide pur desséché à l'étuve et pulvérisé. On laisse le tout réagir à la température ordinaire pendant une demi-heure, puis on porte le ballon dans un bain d'huile à 180°. La déshydratation dure environ une heure; pour la compléter on chauffe ensuite un quart d'heure

vers 220°. A ce moment on adapte un petit ballon tubulé à l'appareil et on pratique la distillation dans le vide. Vers 215°, sous une pression de 20 mm , le nitrile distille et se prend en une masse blanche facilement fusible.

Quand l'opération est poussée plus loin, la masse se colore et se décompose partiellement. On obtient ainsi quelques gouttes d'un liquide jaunâtre visqueux qui passe vers 260° sous 18 mm , mais que nous n'avons pu identifier avec d'autres produits de décomposition.

Cette méthode de distillation dans le vide est celle qui nous a donné le plus de satisfaction, quoique la proportion de nitrile obtenu n'atteigne quelquefois pas 40 % de la quantité théorique.

Krafft et Stauffer ⁽¹⁾ recommandent de prendre pour 1 partie d'amide la moitié de son poids d'anhydride phosphorique qui théoriquement suffit amplement à enlever les éléments de l'eau à l'amide. Avec ces proportions, le rendement obtenu n'a jamais dépassé 25 à 30 %. Cela tient sans doute plus au mélange imparfait de l'amide et de l'anhydride phosphorique qu'aux propriétés hygroscopiques de ce dernier corps. Pour éviter cette cause d'erreur, nous avons adapté des tubes à ponce sulfurique de chaque côté de l'appareil pour éliminer l'humidité de la trompe et l'humidité de l'air rentrant. Des expériences faites dans un atmosphère de gaz de l'éclairage n'ont pas été plus satisfaisantes.

Le procédé plus commode employé par M. Marie ⁽²⁾ pour l'obtention du nitrile cérotique a été également essayé. Cet auteur déshydrate l'amide à 150° avec son poids d'anhydride phosphorique, puis élève pendant une heure la température à 250°. Après refroidissement complet le contenu du ballon

(1) Krafft et Stauffer. *Bericht d. Chem. Gesell.*, t. XV, page 1728.

(2) Marie, *Thèse de la Faculté des Sciences*, Paris, 1895, page 65.

est lavé à l'eau froide, puis à l'eau bouillante; enfin il est desséché et repris par l'alcool. Ce moyen de séparation du nitrile avec les composés oxygénés du phosphore ne nous a pas donné un rendement supérieur à 25 %.

Par la distillation dans le vide, les produits que nous avons obtenus étaient fort impurs, le nitrile étant souillé par des produits formés par pyrogénéation. La purification a lieu par dissolution et cristallisation dans l'alcool après décoloration par le noir animal. Si le point de fusion du produit brut est supérieur à 50° cela indique que la déshydratation n'a pas été complète et que le stéarylamide a distillé avec le nitrile. Dans ce cas la cristallisation dans l'alcool ne permet pas une séparation parfaite des produits et l'on a recours à l'éther puisque l'amide y est insoluble. Le produit est alors mis en contact, à une douce chaleur, avec de l'éther bien privé d'alcool par lavage et le nitrile s'y dissout seul. La cristallisation se fait ensuite dans l'alcool fort.

Le nitrile octodécyclique se présente en paillettes blanches facilement solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. L'évaporation de sa solution benzénique donne de longues aiguilles blanches. Son point de fusion est 41°.

ANALYSE

Dosage de l'Azote (KJELDAHL) :

Poids de la matière.....	0 gr. 9542
Centimètres cubes de $\text{SO}^4 \text{H}^2 \frac{\text{N}}{10}$ néces-	
saires au virage.....	20 cc. 7
Poids de l'azote correspondant.....	0,05094

Poids de l'Azote pour cent :

Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{17} \text{H}^{35} - \text{CN}$
5,13	5,29

Dosage de l'Azote en volume (DUMAS) :

Poids de la matière.....	1 gr. 0417
Volume de l'azote.....	19 cc. 2
Température	16°
Pression atmosphérique.....	758 ^m / _m

Poids de l'Azote pour cent :

Trouvé	Calculé
5,18	5,29

Dosage du Carbone et de l'Hydrogène :

Poids de la matière.....	0 gr. 3212
Poids de H ² O.....	0 gr. 3850
Poids de CO ²	0 gr. 9571

H % {	trouvé	13,32
	calculé	13,20

C % {	trouvé	81,24
	calculé	81,51

CHAPITRE V

Amine stéarique.

Les différentes préparations énumérées jusqu'ici nous ont montré combien les corps de la série stéarique sont difficiles à purifier et combien le rendement des opérations est faible. On a vu que 100 grammes d'acide retiré du suif de mouton fournissent 13 grammes d'acide pur par la méthode des tableaux (et 7 gr. 5 par la méthode rapide), soit 11 grammes d'amide et 3 gr. 50 de nitrile. C'est pour cela sans doute que l'octodécylamine n'est pas encore décrite.

Parmi les nombreux modes d'obtention des ammoniacques composées, il nous faut faire une sévère sélection. La précieuse méthode d'Hoffmann ⁽¹⁾ ou l'ingénieux procédé de Jeffreys ⁽²⁾ sont inapplicables puisque nous ne possédons pas les corps en C¹⁹ nécessaires, c'est-à-dire dans le premier cas l'alcool nonodécylique primaire et dans le second cas son uréthane méthylique. L'alcool octodécylique étant très difficile à obtenir, la méthode de Wurtz par l'éther isocyanique ne peut être employée. Il ne reste donc pour préparer l'amine que les procédés d'hydrogénation.

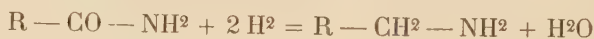
(1) Hoffmann, *Bericht der Ch. Gesell.*, t. XV, page 184.

(2) Jeffreys, *Americ. Chem.*, t. XXII, page 31.

On peut hydrogéner soit l'amide par le procédé de M. Guerbet, soit le nitrile par les procédés de Mendius ou celui de MM. Sabatier et Senderens.

Hydrogénation de l'Amide.

La réduction de l'amide paraît tout d'abord la plus avantageuse puisque cette opération évite le passage à l'état de nitrile. La réaction est la suivante :



En opérant l'hydrogénation, soit en solution acide par le zinc en poudre, soit en solution alcaline par le sodium, il n'a été observé aucune réduction. Au contraire, lorsqu'on suit exactement la méthode donnée par M. Guerbet ⁽¹⁾ la réduction a lieu.

6 grammes d'amide stéarique sont dissous dans 140 grammes d'alcool amylique bien desséché par un contact prolongé avec de la baryte caustique suivi de distillation. Dans cette solution on ajoute en une seule fois 15 grammes de sodium. Quand tout le métal est dissous, et pour cela il est nécessaire de chauffer quelque temps au bain-marie, on verse le liquide dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique. L'alcool amylique surnage entraînant les matières organiques, la liqueur aqueuse ne dissolvant que les sels minéraux. La solution amylique est lavée, séchée et distillée, le résidu de distillation contient le chlorhydrate de l'amine. La quantité d'amine produite est peu abondante, on n'en recueille que quelques décigrammes. Dans cette réduction il se forme d'autres composés et en particulier un corps blanc très

(1) Guerbet, *Bull. Soc. Chimie*, t. XXI, page 778.

soluble dans l'alcool et fondant à 58°. Ce composé n'est autre que l'alcool octodécylique primaire qui s'est formé d'après le processus indiqué par M. Bouveault. Ce corps sera étudié plus loin.

Hydrogénation du Nitrile.

L'hydrogénation du nitrile nous a donné de bien meilleurs résultats que l'hydrogénation de l'amide. La réduction a été produite par la méthode de Mendius; nous avons trop peu de nitrile pour essayer l'hydrogénation directe en présence de nickel réduit, hydrogénation qui nous aurait permis d'obtenir les amines secondaires et tertiaires.

Nous avons remarqué que l'hydrogénation par le sodium se fait plus facilement lorsqu'on opère sur de petites quantités de nitrile que lorsqu'on effectue l'opération sur une grande masse de ce corps. Aussi est-il préférable de faire la réduction de la façon suivante :

Dans un ballon à très large ouverture et d'une capacité de 500 cc. environ, on introduit 12 grammes de stéaronitrile et 250 grammes d'alcool absolu obtenu par contact prolongé sur du calcium. On chauffe au bain-marie pour effectuer la dissolution après avoir adapté au ballon un bouchon percé de 2 trous; un est traversé par un tube coudé relié à un réfrigérant à reflux, l'autre est traversé par un large tube droit plongeant jusque dans la solution alcoolique. Par ce tube droit on introduit par petites portions 10 grammes de sodium. La réaction est vive au début, mais elle diminue rapidement d'intensité. Lorsque tout le sodium a été ajouté, on chauffe au bain-marie plusieurs heures jusqu'à complète dissolution du métal. Le liquide encore chaud est alors versé dans de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique. Il se forme immé-

diatement un précipité blanc qui est recueilli, lavé et mis à cristalliser plusieurs fois dans l'alcool : c'est le chlorhydrate d'octodécylamine.

Octodécylamine : $C^{17}H^{35} - CH^2NH^2$.

Pour obtenir l'amine libre, il suffit de décomposer son chlorhydrate par un alcali. Toutefois des précautions sont nécessaires pour effectuer cette opération. En effet, la base stéarique absorbe, avec une très grande rapidité, l'acide carbonique de l'air, et il faut se mettre à l'abri de cette cause d'erreur.

Afin d'éviter cette formation de carbonate on distille dans le vide le chlorhydrate d'amine mis en présence de potasse solide et d'un petit fragment de sodium; le tube de rentrée d'air est en outre relié à un tube en U rempli de chaux sodée. La distillation s'opère à 205° sous une pression de $15 \frac{m}{m}$.

A cette manipulation on peut substituer la manipulation suivante qui, plus longue, a cependant l'avantage d'éviter une distillation dans le vide.

Le chlorhydrate de stéarylamine est mis en suspension dans de l'éther sec en présence de potasse caustique. Après un contact de plusieurs jours et lorsque la solution est bien limpide, le chlorhydrate est complètement transformé en amine. La liqueur éthérée est lavée à l'eau, privée de CO^2 par ébullition, puis distillée; le résidu est l'amine pure.

L'octodécylamine normale est un corps blanc soluble dans l'alcool et la benzine, en petites proportions dans l'éther et insoluble dans l'eau. La dissolution dans l'alcool permet d'obtenir des cristaux blancs brillants. Le point de fusion est 55° . Les cristaux de stéarylamine laissés à l'air se trans-

forment en peu de temps en carbonate, le point de fusion s'élève vers 58 ou 60°. Au bout de 3 jours nous avons même eu un échantillon qui fondait à 82°. Aussi ce corps doit-il être conservé dans des tubes scellés.

ANALYSE

Dosage de l'Azote en volume (DUMAS) :

Poids de la matière.....	0 gr. 6523	0 gr. 4850
Volume de l'azote.....	25 cc. 2	18 cc. 4
Température	13°	13°
Pression atmosphérique.....	754 ^m / _m	751 ^m / _m

Poids de l'Azote pour cent :

Trouvé	Calculé pour $C^{17}H^{35} - CH^2NH^2$
5,43	5,20
5,08	

Chlorhydrate d'Octodécylamine : $C^{17}H^{35} - CH^2 - NH^2 : HCl$.

Ce chlorhydrate s'obtient comme il a été indiqué plus haut ou bien en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux dans une solution alcoolique d'amine.

Les cristaux obtenus par refroidissement d'une solution alcoolique chaude se présentent en belles paillettes nacrées, insolubles dans l'eau et dans l'éther, solubles dans la benzine, le chloroforme et l'alcool amylique. Le chlorhydrate d'octodécylamine ne fond pas même à 150° et il commence à se décomposer au-dessus de cette température.

Une solution alcoolique de ce chlorhydrate d'amine mise en présence d'une solution de chlorure de platine donne immédiatement un précipité jaune de chloroplatinate d'octodécylamine.

Le chlorhydrate de stéarylamine chauffé avec du chloroforme et de la potasse en morceaux dégage l'odeur caractéristique des carbylamines.

Les bases énergiques seules le décomposent pour mettre l'amine en liberté.

ANALYSES

Dosage du Carbone et de l'Hydrogène :

Poids de la matière.....	0 gr. 2477	0 gr. 3009
Poids de H ² O.....	0 gr. 2960	0 gr. 3585
Poids de CO ²	0 gr. 6286	0 gr. 7780

H %	{ trouvé.....	13,19	13,24
	{ calculé.....	13,09	13,09

C %	{ trouvé.....	69,78	70,50
	{ calculé.....	70,76	70,76

Dosage de l'Azote en volume (DUMAS) :

Poids de la matière.....	0 gr. 4325
Volume de l'azote.....	17 cc. 8
Température	13°
Pression atmosphérique.....	761 ^m / _m

N %	{ trouvé.....	4,72
	{ calculé.....	4,68

Dosage du Chlore.

Le chlorhydrate de l'amine a été chauffé au bain-marie en présence de lessive de potasse. L'amine insoluble a été recueillie sur un filtre et a été lavée à plusieurs reprises à

l'eau froide et à l'eau chaude. La liqueur et les eaux de lavage ont été réunies et acidulées par l'acide azotique. Et dans cette solution l'acide chlorhydrique est dosé par pesée à l'état de chlorure d'argent à la manière ordinaire.

Poids de la matière.....	0,3284	0,3925
Poids du chlorure d'argent.....	0,1542	0,1850

Cl % {	trouvé.....	11,66	11,67
	calculé.....	11,62	11,62

Sulfate d'Octodécylamine : $(C^{17}H^{35} - CH^2 - NH^2)^2 : SO^4H^2$

Le sulfate de l'amine stéarique est obtenu en versant une solution alcoolique de l'amine dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique. Aussi le moyen le plus commode de le préparer est-il de verser la liqueur alcaline, résultant de l'hydrogénation du nitrile, dans de l'acide sulfurique dilué, en évitant toutefois un trop grand échauffement de la masse. Le précipité est recueilli comme il a été indiqué pour le chlorure, et la cristallisation du produit se fait dans l'alcool.

Le sulfate d'octodécylamine se présente sous forme de petites aiguilles. Il est légèrement soluble dans l'éther, ce qui le distingue du chlorhydrate. Ses meilleurs dissolvants sont outre l'alcool, le benzène, le toluène, le sulfure de carbone et l'acétone. Il est facilement altéré par la chaleur.

Dosage du Soufre.

Le sulfate de l'amine stéarique a été tout d'abord transformé en sulfate de potassium par chauffage en présence de lessive de potasse. La solution contenant le sulfate de potas-

sium a été précipitée par le chlorure de baryum et le dosage a été effectué par pesée.

Poids de la matière.....	1,0840	1,1023
Poids du sulfate de baryum.....	0,3872	0,3985

S % {	trouvé.....	5,21	5,27
	calculé.....	5,03	5,03

pour $(C^{17} H^{35} - CH^3 - NH^2) : SO^4 H^2$.

Il y a donc combinaison de 2 molécules d'amine avec 1 molécule d'acide.

Azotate d'Octodécylamine : $C^{17} H^{35} - CH^2 - NH^2 : NO^3 H$.

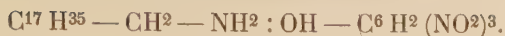
La préparation de l'azotate de l'amine stéarique est identique à celle du chlorhydrate et à celle du sulfate. Les cristaux obtenus sont plus volumineux que ceux des sels précédents et la solubilité dans l'eau est plus grande.

ANALYSE. — Le dosage a été effectué par la méthode acidimétrique. L'azotate de stéarylamine a été chauffé avec un volume connu de potasse normale. Après filtration et lavage, l'excès de potasse a été titré par addition d'acide sulfurique normal. Le virage a été observé à l'aide de la teinture de tournesol.

Poids de la matière.....	1 gr. 5204
Centimètres cubes de KOH N ajoutés.....	20 cc.
Centimètres cubes de $SO^4 H^2$ N nécessaires	
pour la neutralisation.....	15 cc. 4
Acide azotique correspondant.....	0,2894

$NO^3 H$ % {	trouvé.....	19,04
	calculé.....	18,54

Picrate d'Octodécylamine :



Le picrate est obtenu facilement en dissolvant, dans une solution alcoolique d'amine, une quantité moléculaire correspondante d'acide picrique ; par refroidissement le sel cristallise. On peut également le préparer en versant la solution d'amine dans un grand excès d'une solution aqueuse d'acide picrique. Dans ce liquide faiblement alcoolisé, le picrate d'octodécylamine se sépare en flocons jaunes.

Le picrate se dissout facilement dans l'alcool et cristallisant dans ce liquide il donne de jolies aiguilles jaune clair. Il est légèrement soluble dans l'éther et pas du tout dans l'eau.

Son point de fusion est 92°.

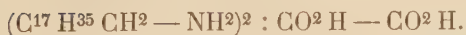
ANALYSE

Dosage de l'Azote en volume (DUMAS) :

Poids de la matière.....	0 gr. 3204	0 gr. 3140
Volume de l'azote.....	39 cc. 2	39 cc. 1
Température	15°	13°
Pression atmosphérique.....	761 ^m / _m	750 ^m / _m

N %	{ trouvé.....	11,52	11,64
	{ calculé.....	11,24	11,24

Oxalate d'Octodécylamine :



Le mode d'obtention de l'oxalate est le même que celui des autres sels de l'amine.

L'oxalate cristallise en aiguilles blanches facilement décomposables par la chaleur. Son meilleur dissolvant, outre l'alcool éthylique, est l'alcool amylique.

ANALYSE

Dosage du Carbone et de l'Hydrogène :

Poids de la matière.....	0 gr. 3482
Poids de H ² O.....	0 gr. 4214
Poids de CO ²	0 gr. 9214

H %	{ trouvé.....	13,45
	{ calculé.....	13,31

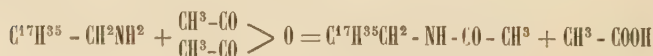
C %	{ trouvé.....	72,17
	{ calculé.....	72,42

pour (C¹⁷ H³⁵ CH² NH²)₂ CO² H — CO² H.

De même que pour la formation du sulfate, il y a eu combinaison de 2 molécules d'amine avec une molécule d'acide oxalique.

Acétyloctodécylamine : C¹⁷ H³⁵ — CH² — NH — CO — CH³.

Ce dérivé est l'amide acétique de la stéarylamine. Il s'obtient par l'action de l'anhydride acétique sur l'amine. La réaction est la suivante :



Dans un ballon tubulé de 30 c. c. environ on introduit 6 grammes d'amine stéarique et un excès d'anhydride acétique, 4 grammes environ. Le mélange est chauffé pendant

2 heures au bain-marie et ensuite soumis à la distillation dans le vide à la température du bain-marie pour éliminer l'excès d'anhydride acétique ainsi que l'acide acétique formé. Le résidu du ballon est purifié par cristallisation dans l'alcool.

L'acétyloctodécylamine se présente sous forme de petits cristaux incolores solubles dans le chloroforme et la benzine. Son point de fusion est 74°. Il ne se décompose pas par la chaleur.

ANALYSE

Dosage de l'Azote (KJELDAHL) :

Poids de la matière.....	0 gr. 4851
Centimètres cubes $\text{SO}_4 \text{H}_2 \frac{\text{N}}{10}$ nécessaires au virage	10 cc. 6
Poids de l'ammoniaque.....	0 gr. 02661

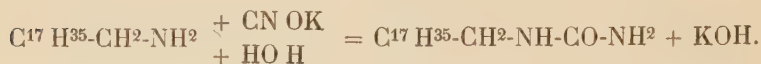
N %	{ trouvé.....	4,52
	{ calculé.....	4,65

Monooctodécylurée : $\text{C}^{17}\text{H}^{35} - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CO} - \text{NH}_2$.

La monooctodécylurée est préparée en faisant réagir un sel de l'amine stéarique sur le cyanate de potassium. L'opération se fait très facilement.

Dans une solution alcoolique contenant 2 gr. 50 de chlorhydrate de stéarylamine on verse par petites portions à la fois une solution de 0 gr. 67 de cyanate de potassium dans quelques centimètres cubes d'eau. Après agitation le mélange est mis à évaporer au bain-marie jusqu'à siccité. Le composé

formé est, après refroidissement, lavé avec de l'eau pour éliminer la potasse qui a pris naissance suivant l'équation :



La monooctodécylurée est purifiée par cristallisation dans l'alcool. C'est une substance blanche cristallisée, très soluble dans l'eau et peu soluble dans l'éther. Son point de fusion est 112°.

ANALYSE

Dosage de l'Azote (KJELDAHL) :

Poids de la matière.....	0 gr. 5143
Centimètres cubes de $\text{SO}^4\text{H}^2\frac{\text{N}}{10}$ nécessaires	
au virage	32 cc. 2
Poids de l'ammoniaque.....	0 gr. 05476

N % {	trouvé.....	8,77
	calculé.....	8,98

CHAPITRE VI

Alcool octodécylique normal



L'octodécanol primaire observé par Krafft ⁽¹⁾ et Heintz ⁽²⁾ dans les résidus de distillation sèche de l'acide stéarique est préparé habituellement dans les laboratoires par réduction de l'aldéhyde ⁽³⁾; l'aldéhyde lui-même étant obtenu par la réaction de Piria. Cette préparation est fort longue et assez pénible, la décomposition pyrogénée du stéarate de calcium par le formiate de calcium se faisant difficilement. Aussi avons-nous été amené à rechercher si, à l'aide des corps précédemment étudiés, une préparation plus avantageuse de l'octodécanol pouvait être effectuée.

L'alcool stéarique primaire a été préparé :

- 1° Par hydrogénation de l'amide;
- 2° Par action de l'acide azoteux sur l'amine;
- 3° Par hydrogénation de l'éther éthyl-stéarique.

(1) Krafft, *Bericht d. Deutsch. Gesell.*, t. XVII, page 1628.

(2) Heintz, *Annal. Poggendorff.*, t. XCII, page 299.

(3) Krafft, *Bericht d. Deutsch. Chem.*, t. XVI, page 1722.

1° Hydrogénation de l'Amide.

Le procédé d'hydrogénation a été mentionné dans le chapitre précédent, lorsque, par la méthode de M. Guerbet, l'amide a été transformé en amine. Dans cette manipulation, et contrairement à ce qui se passe avec des amides à molécules moins élevées ⁽¹⁾, la formation d'amine est peu importante et il y a production de l'alcool stéarique en petite quantité il est vrai. Mais il suffit de faire varier les conditions de l'expérience pour que la production de l'amine n'ait pas lieu, et pour que la formation de l'octodécanol soit appréciable. L'opération a été conduite de la façon suivante :

20 grammes d'amide bien sec sont dissous dans 300 grammes d'alcool amylique anhydre. Dans cette solution, on introduit en une seule fois 60 grammes de sodium. La réaction est très vive aussi faut-il se munir d'un bon réfrigérant à reflux. Le liquide entre de lui-même en ébullition et celle-ci se maintient pendant longtemps. Lorsque la réaction se ralentit, on chauffe le récipient au bain de sable jusqu'à complète dissolution du sodium. Puis sans laisser refroidir on ajoute de l'eau de façon à transformer les alcoolates de soude en alcool et en base. Au-dessus de l'eau l'alcool amylique surnage. On le recueille et on le lave plusieurs fois à l'eau pour le débarrasser de ses impuretés. Distillé après dessiccation, il laisse un résidu blanchâtre fondant vers 58° et que nous avons identifié avec l'alcool octodécylique normal.

Cette préparation est, on le voit, identique à celle suivie pour la production de l'amine; seules les proportions de sodium et d'alcool amylique ont varié. Le sodium est en plus grande quantité et l'alcool amylique en quantité moindre.

(1) Guerbet, *Bull. Soc. Chimie*, t. XXI, page 778.

2° Action de l'Acide azoteux sur l'Amine.

L'obtention de l'alcool par cette méthode est peu avantageuse : la réaction se faisant difficilement, cela est dû sans doute à l'insolubilité des sels de stéarylamine dans l'eau, ce qui oblige à opérer en milieu alcoolique.

Quantités moléculaires de chlorhydrate d'amine et d'azotite de soude sont mises en présence. Soit 10 grammes de chlorure de stéarylamine en solution alcoolique et 2 gr. 55 de nitrite de soude en solution aqueuse. On mélange ces deux solutions puis on ajoute la quantité exacte d'acide sulfurique nécessaire pour décomposer totalement l'azotite alcalin soit 3 gr. 70 de $\text{SO}^4 \text{H}^2$. Le ballon est refroidi et l'addition de l'acide ne se fait que peu à peu. On observe alors un très léger dégagement de gaz en même temps qu'un précipité blanc se sépare. L'acide sulfurique étant totalement versé, on laisse le ballon revenir à la température du laboratoire et on le chauffe ensuite au bain-marie de manière à faciliter la réaction. Il y a alors une plus rapide décomposition avec dégagement de gaz. Après un chauffage d'une demi-heure, le produit de la réaction est versé dans une ampoule à décantation et additionné de chloroforme. La solution chloroformique bien lavée à l'eau puis desséchée abandonne après distillation une masse blanche qui fond difficilement.

Le résidu est repris plusieurs fois par l'éther qui ne le dissout pas totalement. Ce résidu soluble dans le chloroforme et insoluble dans l'éther est constitué par du chlorhydrate de stéarylamine qui n'est pas entré en réaction. Quant à la solution étherée, elle donne par évaporation des petits cristaux d'alcool stérique. Nous avons remarqué que, dans cette opération, 1/4 seulement de l'amine a été décomposé par l'acide azoteux.

3^e Hydrogénation de l'éther éthylstéarique.

La méthode générale de formation des alcools due à M. Bouveault ⁽¹⁾, appliquée à la série stéarique, donne de meilleurs rendements que les deux précédentes. L'éther éthylstéarique qui nous a servi a été préparé de la façon suivante :

Dans un ballon d'une capacité de 300 cc. environ, on introduit 30 grammes d'acide stéarique pur et 100 grammes d'alcool à 95°. Le mélange étant légèrement chauffé, l'acide se dissout, puis par refroidissement et agitation se sépare dans un grand état de division. Dans ce mélange on fait passer pendant plusieurs heures du gaz chlorhydrique pur et bien desséché par un laveur à acide sulfurique. Le gaz chlorhydrique se dissout dans le mélange alcoolique et y détermine une forte élévation de température qui suffit, au bout d'un certain temps, à faire fondre l'acide stéarique. On refroidit même le ballon de temps en temps pour éviter un échauffement trop considérable. Quand le gaz chlorhydrique n'est plus absorbé, la saturation est complète; on chauffe alors le ballon au bain-marie pour éliminer l'excès d'HCl et on verse le contenu du ballon dans un grand excès d'eau froide. L'éther éthylstéarique se précipite, il est lavé et recueilli sur un filtre.

La purification de cet éther se fait facilement : on élimine le léger excès d'HCl en chauffant la dissolution alcoolique de cet éther avec de la chaux, qui a de plus l'avantage de débarrasser l'éther de l'acide stéarique non combiné et de le transformer en stéarate de chaux insoluble. La solution alcoolique filtrée chaude laisse déposer des cristaux d'éther éthylstéarique pur.

(1) Bouveault, *Bull. Soc. Chimie*, 1906, page 669.

Le stéarate d'éthyle est blanc, quelquefois légèrement teinté de jaune. Peu soluble dans l'alcool froid, il l'est beaucoup plus à chaud. Il est insoluble dans l'eau et très soluble dans l'éther. Il fond à 33°.

L'hydrogénation de l'éther éthylstéarique se fait en liqueur alcaline au moyen du sodium.

L'appareil se compose d'un ballon de 500 cc. environ relié à un bon réfrigérant à reflux, le bouchon est traversé en outre par un tube à brome. Tout l'appareil est bien desséché. Dans le ballon on introduit 9 grammes de sodium en morceaux, et dans le tube à brome on verse une solution de 20 grammes de stéarate d'éthyle dans 80 grammes d'alcool rendu anhydre par un contact prolongé avec du calcium. On introduit peu à peu et avec précaution cette solution dans le ballon. La réaction est très vive, et le sodium fond rapidement. Lorsque tout le liquide a été introduit, et lorsque la réaction est calmée, on la complète en chauffant le ballon au bain d'huile jusqu'à complète dissolution du sodium. Si au bout de plusieurs heures ce résultat n'est pas atteint, on facilite la dissolution en ajoutant quelques centimètres cubes d'alcool absolu. L'opération terminée, on fluidifie la masse par addition d'eau tiède; puis le tout est épuisé par de l'éther ordinaire. Après lavage puis dessiccation de l'éther, on distille ce liquide.

Le résidu, mis à cristalliser dans l'alcool chaud, laisse déposer par refroidissement des petits cristaux d'alcool octodécylique primaire.

CARACTÈRES DE L'ALCOOL STÉARIQUE

L'octodécanol normal primaire est un corps blanc, brillant, formé de cristaux peu volumineux. Soluble dans la benzine,

l'alcool et l'éther, il est insoluble dans l'eau. Son point de fusion est 58°.

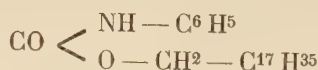
ANALYSE

Dosage du Carbone et de l'Hydrogène :

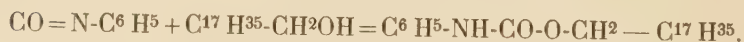
Poids de la matière.....	0 gr. 3230
Poids de H ² O.....	0 gr. 4310
Poids de CO ²	0 gr. 9456
H % { trouvé	14,21
{ calculé	14,07
C % { trouvé	79,84
{ calculé	80,00

Pour bien montrer le caractère d'alcool primaire du produit obtenu nous l'avons transformé en uréthane phénylique.

Uréthane phénylique de l'Octodécanol :



Les uréthanes phényliques se forment par action de l'isocyanate de phényle sur les alcools primaires suivant la relation :



On dissout dans un ballon 3 grammes d'alcool stéarique dans de l'éther de pétrole et on ajoute 1 gr. 40 d'isocyanate de phényle dissous dans le même liquide. On agite et on laisse le ballon pendant plusieurs heures à l'abri de l'humidité.

dité de l'air dans un dessiccateur. L'uréthane se précipite lentement en une poudre blanche, on la recueille et on la fait cristalliser dans de l'alcool ou mieux dans de l'acétone.

L'uréthane phénylique de l'alcool stéarique est une substance blanche, cristallisant en petites aiguilles. Elle est très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, et est insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole. Son point de fusion est 123°. La chaleur l'altère au delà de 200°.

ANALYSE

Dosage de l'Azote (KJELDALH) :

Poids de la matière.....	0 gr. 6534
Cent. cubes de $\text{SO}^4 \text{H}^2$ $\frac{\text{N}}{10}$ nécessaires	
au virage	15 cc. 3
Poids de l'ammoniaque.....	0 gr. 2601
Poids de l'azote correspondant.....	0 gr. 2143

N %	{	trouvé.....	3,28
	{	calculé.....	3,49

CONCLUSIONS

I. — Notre travail peut se résumer ainsi : Nous avons d'abord fait ressortir que les modes de purification habituels de l'acide stéarique sont difficilement applicables à la purification des acides commerciaux, ceux-ci étant généralement falsifiés. Cela nous a conduit à préparer nous-mêmes l'acide stéarique, et nous avons donné une méthode de purification de ce corps. Par l'analyse et par la méthode de Heintz nous avons vérifié la pureté des produits obtenus. Nous avons ainsi démontré que le procédé de purification de l'acide stéarique basé sur la cristallisation fractionnée dans l'alcool éthylique était tout aussi rigoureux, quoique moins long, que les autres et qu'il était applicable à d'assez grandes quantités de matière.

L'étude des trois toluidides stéariques nous a fait voir que ces isomères présentent des propriétés très voisines.

Différentes préparations du nitrile stéarique ont été effectuées.

Nous avons montré, en hydrogénant l'amide et le nitrile stéarique, que seule la réduction de ce dernier corps est utilisable pour la préparation de l'amine stéarique.

Enfin nous avons indiqué différents procédés de préparation de l'alcool octodécylique normal primaire.

II. — Les principaux corps préparés au cours de ce travail sont :

Le chlorure de stéaryle. Les toluidides stéariques. L'amide et le nitrile octodécylique. L'amine stéarique primaire. Ses sels. Son dérivé acétylé. La monostéarylurée. L'octodécanol. L'éther éthylstéarique. L'uréthane phénylique de l'octodécanol.

III. — L'étude des composés que nous venons d'énumérer nous a permis de les comparer avec les composés de même fonction chimique de la série des acides gras saturés et nous a suggéré les observations suivantes :

D'une façon générale, les composés dérivés de l'acide stéarique ne diffèrent pas sensiblement des dérivés des acides saturés moins riches en carbone.

Les mêmes méthodes de préparation sont applicables aux composés stéariques et à leurs homologues inférieurs.

Les différences entre ces corps ne portent guère que sur leurs propriétés physiques, et les deux propriétés physiques les plus comparables sont la solubilité et le point de fusion.

La variation de la solubilité paraît assez régulière, cependant les sels de l'octodécylamine sont totalement insolubles dans l'eau.

Quant aux points de fusion leur comparaison nous a fourni le tableau suivant :

Tableau comparatif des points de fusion.

	Acide myristique	Acide palmitique	Acide stéarique	Acide cérotique	Acide mélissique
Acide	53°8	62°6	69°5	78°	90°
Chlorure d'acide.	— 1	12	23	47	60
Amide	102	106	108	109	116
Nitrile	49	31	41	58	70
Amine	37	46	55	»	»
Alcool	38	49	58	79	85

Les composés octodécyliques étudiés suivent donc bien la loi connue de relation entre l'élévation du point de fusion et l'augmentation du poids moléculaire dans les corps de même fonction chimique.

VU, BON A IMPRIMER :
Le Président de la thèse,
G. BOUCHARDAT.

VU :
Le Directeur de l'Ecole,
L. GUIGNARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
L. LIARD.

